

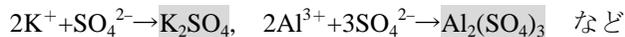
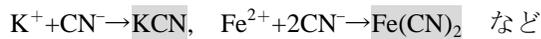
## VI 錯体生成平衡論

### VI-1 錯体の成り立ち

#### 一次化合物 Primary Compounds

元素の持つ陽原子価が、他の元素の陰原子価で飽和してできた化合物

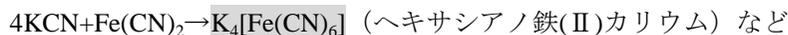
Ex. 塩であれば“**単塩 simple salt**”という。



#### 錯化合物 Complex Compounds

一次化合物が配位結合により更に結合してできたもの、高次化合物ともいう。

Ex. 塩であれば“**錯塩 complex salt**”という。



\*  $K_4[Fe(CN)_6]$  は水に溶かしても  $Fe^{2+}$ 、 $CN^-$  は殆ど生成しない

\*  $K^+$ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$  として存在

cf. **複塩 double salt**



\* 一定の組成の化合物として得られる

\* 水に溶かすと、成分イオン ( $K^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Al^{3+}$ ) に解離する

配位する方 (電子対供与体) を **配位子 Ligand** という。



電子対供与体 = Lewis の塩基 :  $NH_3$ 、 $Cl^-$

電子対受容体 = Lewis の酸 :  $H^+$ 、 $AlCl_3$

電子対供与体となるものは、電気陰性度の高い原子 : **N, O, S, X** など

### VI-2 錯化合物とキレート化合物

#### 錯化合物

配位子の1分子が金属の配位座のうち1つを占める : **錯塩**

**単座配位子 mono(or uni) dentate ligand**

Exs.  $NH_3$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SCN^-$ 、 $F^-$  など

#### キレート化合物

配位子の1分子が金属の配位座のうち2つ以上を占める錯化合物のこと

多座配位子 poly(or multi) dentate ligand / キレート配位子 chelate ligand

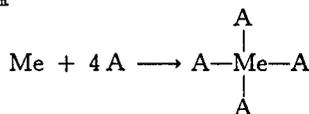
キレート環を形成 chele < χ η λ η (ギリシヤ語、カニのハサミ)

多座配位子：二座～六座

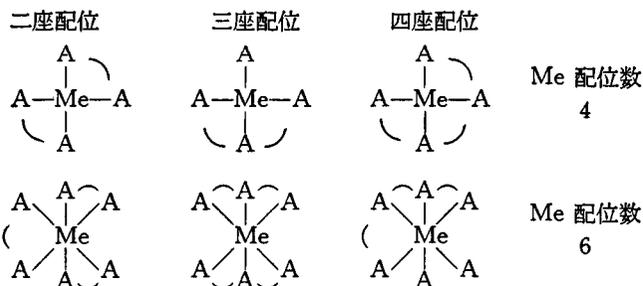
- 二座 (bidentate) : ethylenediamine, oxime
- 三座 (tridentate) : diethylenetriamine
- 四座 (quadridentate) : EDTA
- 五座 (quinqidentate) : EDTA
- 六座 (sexadentate) : EDTA

錯塩 および キレート化合物

1. 錯 塩



2. キレート



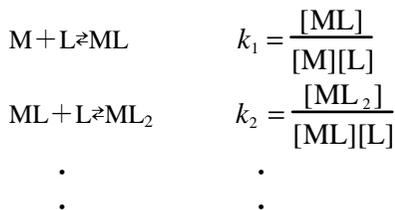
A、A-A、A-A-A、A-A-A-A：リガンド

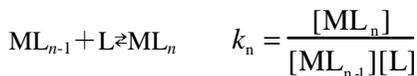
Me：金属

VI-3 錯体生成反応の平衡定数

VI-3-1 単座配位子と金属イオン

段階的に種々の錯体を形成する





総和を求めると、



ここで、

$K_f$  : 全錯生成定数 or 全安定度定数

$k_i$  : 逐次 " or 逐次 "

なお、 $K_c = \frac{1}{K_f}$  を錯解離定数 or 不安定度定数という。

### 【例題】

① 0.1mol/L  $[HgCl_4]^{2-}$  溶液中の  $Hg^{2+}$  濃度は、 $1.3 \times 10^{-4}$  mol/L である。 $[HgCl_4]^{2-}$  の錯解離定数  $K_c$  を求めよ。 **Ans.**  $9.52 \times 10^{-17}$  ( $K_f = 1.05 \times 10^{16}$ )

② 0.1mol/L  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$  溶液中の各成分イオンおよび分子の濃度(mol/L)を求めよ。ただし、銀アンミン錯体の  $k_1$ 、 $k_2$  を各  $2.09 \times 10^3$ 、 $7.76 \times 10^3$  とする。

**Ans.**  $[Ag^+] = 1.16 \times 10^{-3}$ 、 $[NH_3] = 2.31 \times 10^{-3}$ 、 $[Ag(NH_3)_2^+] = 9.88 \times 10^{-2}$ 、 $[NO_3^-] = 0.1$

③ 1000mL 中に 0.01mol の  $AgNO_3$  と 0.20mol の  $NH_3$  を含む溶液中の  $[Ag^+]$  を求めよ。ただし、 $K_c = 6.17 \times 10^{-8}$  とする。 **Ans.**  $1.90 \times 10^{-8}$  mol/L

④ 0.05mol/L  $[Ag(NH_3)_2]^+$  10mL に、0.1mol/L NaCl 1mL を加えたとき、AgCl は沈殿するか。ただし、 $[Ag(NH_3)_2]^+$  の  $K_f = 1.62 \times 10^7$  とする。 **Ans.** 沈殿する

## VI-3-2 キレート配位子と金属イオン

一段階の反応でただ一種類の錯体を生成する



(反応比が 1 : 1 の場合 : EDTA)

## VI-3-3 錯体生成平衡に対する pH の影響

錯体を構成するリガンド L は **Lewis (or Brønsted)** の塩基であるから、酸が共存すると

副反応を起し錯生成平衡に影響を与える。



\*  $ML_n$  の溶液に  $H^+$  を加えると②の平衡は左に移動し、 $L$  が減少する

\*  $L$  が減少すれば①の平衡も左に移動し、 $ML_n$  が解離する

∴ 錯体  $ML_n$  は酸性が強くなる程不安定になる。

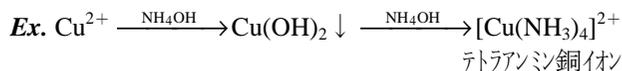
## VI-4 無機金属錯体

### VI-4-1 アンミン錯イオン Ammine Complex Ions

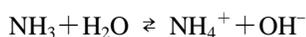
中心金属に  $NH_3$  の lone pair が配位する。

	$Ag^+$	$Cu^+$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Co^{2+}$	$Co^{3+}$	$Ni^{2+}$
配位数	2	2	4	4(6)	4(6)	6	6	6	6
色	無	無	深青	無	無	黄	暗黄赤	黄赤	青紫

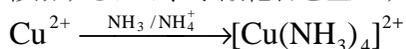
\* アンモニア水を加えると、まず水酸化物を生じ、次いで過剰のアンモニア水で錯体を生成する



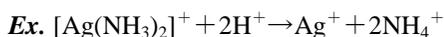
\* 金属イオン溶液に予め、 $NH_4Cl$  のようなアンモニウム塩を加えておくと、



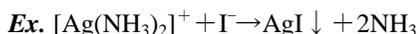
が←に移動するため、水酸化物を生ぜず、直接錯イオンを生成する。



\* 酸を加えると錯体は解離する



\* 溶解度積の小さい沈殿を生ずる試薬を加えると錯体は解離する



### VI-4-2 シアノ錯イオン Cyano Complex Ions

$[:C \equiv N:]^-$  の  $C$  が中心金属に配位する。

\* 一般に CN<sup>-</sup>の数が多いから錯陰イオンになる

\* 一般にアンミン錯イオンより安定



\* 全てアルカリ性で安定であるが、酸に対しては case-by-case

酸に安定なもの

酸に不安定なもの

硫酸には安定であるが、塩酸には不安定なもの：クロロ錯イオンとして溶ける

### VI-4-3 ハロゲノ錯イオン Halogeno Complex Ions

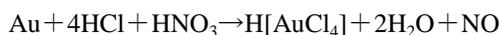
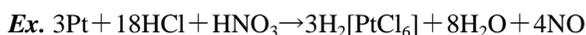
安定であるが、一般にシアノ錯イオンより安定度は低い。

安定度の順：Cl(クロロ)<Br(ブロモ)<I(ヨード)<F(フルオロ)

\* フルオロ錯イオン：マスキング剤 (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>2+</sup>など)

\* ヨード錯イオン：同原子錯体 (homoatomic complex) の生成： $[\text{I}_3]^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$

\* クロロ錯イオン：王水による溶解



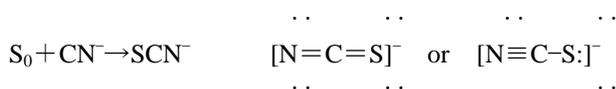
### VI-4-4 チオ錯イオン Thio Complex Ions

多くのものはアルカリ性下でのみ安定。酸性では H<sub>2</sub>S を発生して分解。例外あり。

Ex. As, Sb, Hg の硫化物の溶解：同原子錯体として

### VI-4-5 チオシアナト錯イオン Thiocyanato Complex Ions

チオシアン酸 (ロダン) イオンは、それ自身が錯イオン

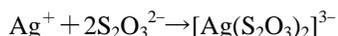
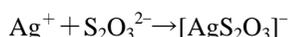


\* 鉄イオンの検出 (Volhard 法)

### VI-4-6 チオスルファト錯イオン Thiosulfato Complex Ion

チオ硫酸イオンは、それ自身が錯イオン  $\text{S}_0 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow [\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$

\* 写真の定着剤 (ハイポ：乳化剤から未還元銀塩を溶解・除去する)



## VI-4-7 アクア(Aqua)錯イオンとヒドロキソ(Hydroxo)錯イオン

水溶液中の金属イオンは正電荷を持っているため、極性分子である水分子が金属の周りに集まり、 $\text{H}_2\text{O}$  の O が配位結合を形成する：アクア錯イオン

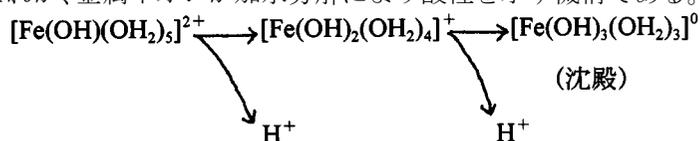
アルカリ金属イオンと  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  以外は殆ど全てがアクア錯イオンを形成する。

### 配位子解離 Ligandolysis

アクア錯イオンの配位結合が強くなると、水分子の O-H 結合が弱くなり、 $\text{H}^+$  を生ずる。



これが、金属イオンが加水分解により酸性を示す機構である。配位子解離が更に進むと、



\*電荷が 0 になり、水和した金属水酸化物が沈殿する。

### 両性水酸化物のアルカリ溶解



\* $\text{OH}^-$  により更に配位子解離が進む

## VI-5 有機金属錯体

### VI-5-1 単座配位子との錯体

キレート錯体と比べて一般に不安定であり、分析化学上の重要性は小さい。

*Exs.*  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (アセタト)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  (フェノラト)

### VI-5-2 多座配位子との錯体

1 個の配位子分子またはイオン中に 2 個以上の配位原子を持つもの。

#### (1) キレート配位子の種類

配位原子：主に N、O、S

酸性基：カルボキシル、フェノール、オキシム、スルホン酸、メルカプト(チオール)

酸性基を持たないもの：アミン類、イミン類、エーテル類、ケトン類

#### (2) キレート配位の型

NN 配位 (N-M-N)

OO 配位 (O-M-O)

NO 配位 (N-M-O)

OS 配位 (O-M-S)

NS 配位 (N-M-S)

SS 配位 (S-M-S)

M : 中心金属

### VI-5-3 キレート試薬

#### (1) NN 配位

- a) ポリアミン類 : Ethylenediamine
- b) ジピリジル類 : 2,2'-Bipyridyl / **1,10-Phenanthroline**
- c) 1,2-ジオキシム類 : **Dimethylglyoxime**

#### (2) NO 配位

- a) モノオキシム類 :  $\alpha$ -Benzoin oxime
- b) ニトロソナフトール類 :  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol
- c) オキシキノリン類 : 8-Oxyquinoline (Oxine)

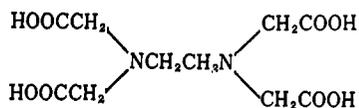
#### d) アミノポリカルボン酸類 (コンプレクサン Complexane) : **EDTA**

\* 2~4 価の金属イオンと電荷に関係なくモル比 1 : 1 でキレート結合

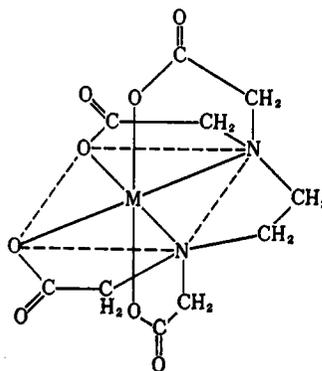
2N4O 型 : 6 座配位子

2N2O 型 : 4 座配位子

\* 定量分析で最も重要



(a) EDTA



(b) EDTA キレート

#### (3) NS 配位

- a) Diphenylthiocarbazon (Dithizone)
- b) ルベアン酸 Rubeanic acid
- c) チオ尿素 Thiourea

(4) 00 配位

- a) アリザリン類 : **Alizarin S**
- b) Nitrosophenylhydroxylamine (Cupferron)
- c)  $\beta$ -ジケトン類 : Acetylacetone

(5) 0S 配位

- a) チオグリコール酸 Thioglycolic acid

(6) SS 配位

- a) ジエチルジチオカルバミン酸 **Diethyldithiocarbamic acid**
- b) 4-Methyl-1,2-dimercaptobenzene (Dithiol)